

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

①⑪ N° de publication :  
(à n'utiliser que pour les  
commandes de reproduction)

**2 796 657**

②① N° d'enregistrement national : **99 09401**

⑤① Int Cl<sup>7</sup> : C 30 B 11/00, C 30 B 29/38, C 01 B 21/06

①② **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION**

**A1**

②② Date de dépôt : 20.07.99.

③⑦ Priorité :

④③ Date de mise à la disposition du public de la  
demande : 26.01.01 Bulletin 01/04.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de  
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du  
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux  
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : THOMSON CSF Société anonyme —  
FR.

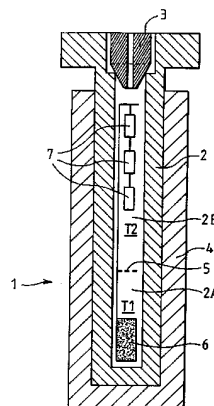
⑦② Inventeur(s) : DEMAZEAU GERARD, BERDEU  
BERNARD, COLLADO CECILE, LARGETEAU ALAIN,  
GARCIA JEAN CHARLES, GUYAUX JEAN LOUIS et  
MASSIES JEAN.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : THOMSON CSF.

⑤④ **PROCEDE DE SYNTHESE DE MATERIAUX MASSIFS MONOCRISTALLINS EN NITRURES D'ELEMENTS DE  
LA COLONNE III DU TABLEAU DE LA CLASSIFICATION PERIODIQUE.**

⑤⑦ Pour réaliser des monocristaux massifs de nitrures  
tels que GaN, on prépare d'abord du nitrure polycristallin fi-  
nement divisé dans une enceinte sous pression, en présen-  
ce d'un solvant tel que  $\text{NH}_3$  et d'un additif tel que  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ ,  
puis on procède à une cristallogénèse solvothermale dans  
une enceinte (2) contenant un corps-mère (6) qui est le ni-  
trure polycristallin et des germes (7).



FR 2 796 657 - A1



**PROCEDE DE SYNTHESE DE MATERIAUX MASSIFS  
MONOCRISTALLINS EN NITRURES D'ELEMENTS DE LA COLONNE III  
DU TABLEAU DE LA CLASSIFICATION PERIODIQUE**

La présente invention se rapporte à un procédé de synthèse de matériaux massifs monocristallins en nitrures d'éléments de la colonne III du Tableau de la Classification Périodique.

Les matériaux associant les éléments des colonnes III et V du  
5 Tableau Périodique ont depuis plusieurs années connu un intérêt particulier, notamment les nitrures d'aluminium (AlN), de gallium (GaN) et d'indium (InN). En effet, ces nitrures, de par la valeur importante de la bande d'énergie interdite entre la bande de valence et la bande de conduction, peuvent, à l'état pur ou dopé (n ou p), conduire à des développements  
10 industriels importants. Parmi ceux-ci, on peut citer, sans que cette énumération ait un caractère limitatif, les semiconducteurs fonctionnant à haute température, les diodes électroluminescentes (DEL), le stockage optique de haute densité...

Parmi ces nitrures III-V, GaN est particulièrement intéressant du  
15 fait de la valeur intermédiaire de sa bande d'énergie interdite. Il peut notamment conduire à réaliser des diodes électroluminescentes fonctionnant dans le bleu ou l'ultraviolet.

Le principal problème est l'obtention de monocristaux de GaN. Deux principales voies ont été explorées : celle basée sur des dépôts de  
20 couches minces, celle ciblée sur l'obtention de monocristaux massifs.

Pour la première voie, on peut, en particulier, citer les travaux de : Nakamura S., Harada Y. & Seno M., (1991) : « Novel metal-organic chemical vapor deposition system for GaN growth », Appl. Phys. Lett., 58 (18), 2021-2023 ; Nakamura S., Senoh M., Iwasa N. & Nagama S., (1995) : « High-brightness InGaN blue, green and yellow light-emitting diodes with quantum well structures », Jp. J. Appl. Phys. Vol. 34, Part 2, 7A, L797-L799 ;  
25 Nakamura S., (1997) : « First III-V-Nitride-based violet laser diodes, J. Cryst. Growth », 170, 1-15. Et les brevets suivants : « Manufacture of gallium nitride compound semiconductor lasers » JP 94-62229, 31 Mar. 1994 ;  
30 « Manufacture of nitride semiconductor laser diodes » JP 96-53429, 11 Mar. 1996.

En ce qui concerne la seconde voie (obtention de monocristaux massiques) deux procédés ont été testés.

Le premier est dérivé de la technique de cristallisation par bain fondu, mais étant donné les températures élevées requises [ $T_{\text{fusion}}(\text{GaN}) \approx 3064^\circ\text{C}$ ], de très hautes pressions d'azote (d'environ 2 GPa) ont été utilisées afin de stabiliser la stœchiométrie GaN (1,4-1,5 GPa). De telles pressions apparaissent difficilement industrialisables étant donné l'énergie emmagasinée lors de la compression de gaz tels que l'azote [publications : Porowski S., (1996) : « High pressure growth of GaN – new prospects for blue laser », J. Cryst. Growth, 166, 583-589 ; Porowski S., Bockowski M., Lucznik B., Wroblewski M., Krukowski S.T., Grzegory I., Leszczynski M., Nowak G., Pakula K. & Baranowski J., (1997) : « GaN crystals grown in the increased volume high pressure reactors », Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 449, 35-40. Brevet : « Method of manufacturing epitaxial layers of GaN or Ga (Al, In)N on single crystal GaN and mixed Ga(Al,In)N substrates », WO 96-PL 17, 11 Oct. 1996].

Le second procédé, récemment exploré par les mêmes auteurs sous le terme générique AMMONO [Publication : Dwilinski R., Doradzinski R., Garczynski J., Sierzputowski L., Baranowski J.M. & Kaminska M., (1997), « Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the AMMONO method », Mat. Sci. Eng., B50 46-49], consiste en l'utilisation de l'ammoniac  $\text{NH}_3$  dans les conditions supercritiques ( $T < 500^\circ\text{C}$  –  $P < 500 \text{ MPa}$ ) à partir du métal initial. Le produit résultant se rapporte plus à une poudre qu'à l'élaboration de monocristaux de nitrures tels que l'homme de l'art les conçoit.

Ce procédé AMMONO ne permet pas d'obtenir de monocristaux utilisables industriellement : ses auteurs ne décrivent pas d'étape de cristallogénèse fiable (aucune indication n'est fournie quant aux conditions à remplir et aux paramètres principaux de cette étape). Les articles précités font apparaître que la croissance des cristallites est aléatoire et que leur taille est incontrôlable.

La présente invention a pour objet un procédé de synthèse de matériau massif en nitrures d'éléments de la colonne III du Tableau de la Classification Périodique qui permette d'obtenir de façon industriellement

exploitable et économique des monocristaux d'une taille pouvant se situer dans la gamme 2-50 mm sans que cette taille soit limitative.

Le procédé de l'invention est caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer du nitrure de l'un au moins desdits éléments sous forme divisée,  
5 puis à réaliser une cristallogénèse solvothermale.

La présente invention sera mieux comprise à la lecture de la description détaillée d'un mode de mise en oeuvre, pris à titre d'exemple non limitatif et illustré par le dessin annexé, dont la figure unique est une vue en coupe simplifiée d'une enceinte réactionnelle pouvant servir à la mise en  
10 oeuvre de l'étape de cristallogénèse du procédé de l'invention.

L'invention est décrite ci-dessous en référence à la synthèse de monocristaux de GaN, mais il est bien entendu qu'elle n'est pas limitée à la synthèse de ce seul corps, et qu'elle peut être mise en oeuvre pour la synthèse de nitrures d'éléments de la colonne III du Tableau de la  
15 Classification Périodique, et de leurs alliages, comme par exemple GaInN, GaAlIn. Ainsi, à chaque fois qu'il sera question de gallium, on pourra le remplacer par l'un de ces éléments ou par un alliage de ces éléments en tenant compte de leurs caractéristiques propres (en particulier s'ils sont solides ou liquides).

20 Selon l'invention, le procédé de synthèse de tels nitrures comporte deux étapes : la première consiste à obtenir un nitrure de gallium sous forme finement divisée, qui sera appelé par la suite « corps-mère », et la seconde à réaliser la cristallogénèse à partir du corps-mère. On notera que la taille des grains du corps-mère joue un rôle important dans le processus de  
25 cristallogénèse, décrit en détail ci-dessous. En effet, ce processus est intimement lié au transport d'une espèce chimique contenant potentiellement du gallium et de l'azote vers des germes de cristallisation. Pour assurer la formation d'une telle espèce chimique, il est nécessaire de conférer au GaN servant de corps-mère une excellente réactivité avec le solvant utilisé  
30 pendant ce processus. Plus les grains du corps-mère sont petits (taille inférieure à 1  $\mu\text{m}$ , de préférence), plus la surface totale d'une même quantité de corps-mère est importante, et meilleure est cette réactivité.

Toutefois, du fait que le procédé de l'invention s'applique à la synthèse d'autres nitrures (tels que AlN, InN ou des nitrures d'autres  
35 éléments de la colonne III), la première étape de ce procédé peut se dérouler

différemment, la condition à respecter étant d'obtenir un corps-mère finement divisé. Ainsi, alors que dans le cas du GaN, l'encapsulation de l'additif par le gallium résulte de la faible valeur de la température de fusion du gallium, dans le cas d'autres composés tels que AlN et InN, les métaux

5 Al° et In° étant des solides (à la température ambiante), le procédé de préparation du corps-mère, quoique différent de celui de GaN en est très proche. Au lieu d'une encapsulation, il s'agit d'un mélange homogène des grains métalliques (Al, In ...) disponibles sous forme de poudre et d'additifs.

Dans le cas du gallium, on prépare la première étape comme suit.

10 Le gallium est mélangé, à une température très légèrement supérieure à celle où il passe à l'état liquide, à un ou plusieurs matériaux finement divisés, afin d'obtenir une poudre facilement manipulable, et le gallium encapsule alors ce ou ces matériaux, que l'on appellera additif. Un tel additif peut être tout composé chimique finement divisé et susceptible, lors de sa

15 décomposition d'avoir un pouvoir nitrurant ou d'accroître le pouvoir nitrurant du solvant.

On a trouvé par ailleurs que l'additif peut assurer plusieurs rôles : il permet de réaliser une bonne division du gallium métal, qui est pratiquement liquide dans les conditions ambiantes (sa température de

20 fusion est d'environ 29,78°C) ; il permet la formation d'une phase solide divisée, plus facilement manipulable qu'une phase liquide, et il participe, directement ou indirectement, au phénomène de nitruration du gallium (cette nitruration pourrait être réalisée par le solvant nitrurant seul, ou à l'aide d'un additif nitrurant ou encore à la fois par le solvant et l'additif). Si l'additif est

25 choisi parmi les additifs nitrurants tels que  $\text{NaN}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$ , la cinétique de nitruration en présence d' $\text{NH}_3$  à l'état supercritique est beaucoup plus élevée que dans le cas de l'utilisation du solvant  $\text{NH}_3$  seul. Cette cinétique de nitruration peut être améliorée si l'additif ou co-additif utilisé produit en outre, lors de sa décomposition, une atmosphère hydrogénée. Ce produit peut être

30 du  $\text{NaBH}_4$ . De façon générale, les additifs sont avantageusement choisis parmi ceux susceptibles à la fois de diviser le gallium et de favoriser sa nitruration.

En outre, le choix de l'additif est guidé par la possibilité de séparer facilement les sous-produits de la réaction de GaN. Ainsi, par exemple, si

35  $\text{NaN}_3$  peut servir d'additif, l'élimination des sous-produits contenant du

sodium est difficile, voire préjudiciable pour les microcristallites de GaN, notamment à cause de l'altération de leur surface. De façon avantageuse, le procédé de l'invention utilise en tant qu'additifs des chlorures d'hydrazinium  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  ou bien  $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_2$ . En effet, outre la très grande réactivité de ces chlorures d'hydrazinium en ce qui concerne le processus de nitruration, on a trouvé que le sous-produit formé alors ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) peut être séparé facilement de GaN, soit en introduisant un gradient de température entre le mélange réactionnel (corps-mère) et l'extrémité supérieure de l'enceinte le contenant (comme décrit ci-dessous), soit par sublimation, en traitant le mélange réactionnel final sous flux d'azote entre 300 et 600°. Ce traitement dure de 3 à 10 heures selon la masse de produit traitée.

Dans le cas de la synthèse d'alliages tels que  $\text{GaInN}$ ,  $\text{AlGaIn}$ ,  $\text{GaAlInN}$ , ... le gallium peut être subdivisé par un mélange de poudres ( $\text{Al}^\circ$  et/ou  $\text{In}^\circ$  et  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  par exemple). L'invention s'applique également à la synthèse de monocristaux d'alliages de nitrure mettant en œuvre au moins un des éléments de la colonne III du Tableau Périodique.

Pour mener à bien cette première étape, dans le cas du gallium, on optimise les quantités de gallium et d'additif. On peut, par exemple, choisir comme rapport molaire  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}/\text{Ga}$  un rapport compris entre 1 et 10. La réaction est effectuée dans une enceinte dans laquelle on introduit le solvant et les réactifs (gallium, additif et éventuellement  $\text{Al}^\circ$  et/ou  $\text{In}^\circ$  et un co-additif). Le solvant, peut, par exemple, être du  $\text{NH}_3$  ou du  $\text{NH}_2\text{NH}_2$  ou tout autre solvant compatible avec la stabilité des nitrures III-V.

Le mélange réactionnel est porté à une température supérieure à la température critique du solvant seul ( $400 < T < 800^\circ\text{C}$ ). Du fait que le mélange réactionnel est confiné dans un volume constant (volume de l'enceinte), l'élévation de température induit un accroissement de la pression du fluide. Généralement, la pression est comprise entre 40 et 400 MPa. Comme  $T > T_c$  (température critique du solvant seul) et  $P > P_c$  (pression critique du solvant seul), le fluide se trouve dans les conditions supercritiques. Dans ces conditions, on observe la formation de microcristallites de GaN. En effet, la solubilité des réactifs introduits dans le solvant étant très différente entre les conditions subcritiques et supercritiques, on induit dans les conditions supercritiques une nucléation foisonnante du GaN conduisant à la formation des microcristallites. La durée

de réaction dépend notamment de la réactivité des additifs ou des co-additifs ainsi que des valeurs des paramètres thermodynamiques température et pression. Les microcristallites de GaN (ou de l'un de ses alliages) ainsi obtenus peuvent avoir des dimensions d'environ 1  $\mu\text{m}$ . Outre leur utilisation

5 pour la deuxième étape décrite ci-dessous, ils peuvent être utilisés dans d'autres applications : fabrication de céramiques, matériau de source ou de cible pour dépôts par ablation laser, chimie du gallium, revêtement de durcissement, matériau pour le remplacement des luminophores bleus d'écrans, etc.

10 Lorsque l'on a obtenu les microcristallites de GaN, on procède à la seconde étape, la cristallogénèse de GaN massif monocristallin. Cette étape est menée dans une enceinte réactionnelle fermée, et est dite « solvothermale ». On a représenté sur le dessin le schéma d'une installation 1 comportant une enceinte réactionnelle 2 qui a la forme d'un récipient

15 cylindrique allongé, disposé verticalement. L'enceinte 2 est fermée à sa partie supérieure par une buse 3 reliée à un dispositif de contrôle de la pression (non représenté). L'enceinte 2 est disposée dans un four 4 qui l'entoure sur toute sa hauteur et qui permet de lui appliquer des gradients de température le long de son axe.

20 L'enceinte 2 est divisée en deux zones superposées: une zone inférieure 2A et une zone supérieure 2B, séparées par un diaphragme 5. En variante, le diaphragme 5 peut être supprimé. Le gradient de température existant entre ces deux zones (2A et 2B) est de 10 à 100°C. Le sens du gradient dépend notamment de la solubilité du corps-mère en fonction de la

25 température.

Dans la zone 2A, on dispose le corps-mère 6 élaboré lors de la première étape, et dans la zone 2B, on suspend plusieurs germes de cristallisation 7. Les germes sont constitués de lames de matériau monocristallin ou polycristallin soit présentant des paramètres de maille

30 compatibles avec ceux du réseau de GaN (monocristallin), soit orientées de manière à assurer une hétéro-épitaxie (c'est-à-dire une coïncidence des positions cristallographiques de certains atomes). Ces germes peuvent être en GaN, InN, AlN ou en tout matériau présentant une structure cristalline très voisine de celle de GaN. L'enceinte 2 est remplie d'un solvant azoté (par

35 exemple de l'hydrazine  $\text{N}_2\text{H}_4$  ou de l'ammoniac  $\text{NH}_3$ ) ou de tout solvant

compatible avec les nitrures III-V. L'enceinte 2 est maintenue à une pression comprise entre 5MPa et 2GPa environ.

Afin d'assurer le transport de gallium et d'azote du corps-mère 6 vers les germes 7, il est avantageux de former dans la zone 2A des composés intermédiaires susceptibles de fournir des anions tels que  $N^{3-}$  ou toute autre combinaison contenant de l'azote. Ces composés résultent d'une réaction chimique entre le corps-mère GaN et au moins un autre composé appelé « précurseur ». Un tel composé améliore la solubilité de GaN (qui est très faible, même lorsqu'il est sous forme de grains très fins) et grâce à la formation d'espèces ioniques favorisant ledit transport de gallium et d'azote. Les composés intermédiaires sont généralement soit des complexes  $Ga(NH_3)_x^{3+}$ , soit des nitrures solubles au sein du solvant remplissant l'enceinte. Dans tous les cas, il est nécessaire de maintenir un gradient de température entre la zone 2A de formation des composés intermédiaires et les germes, de façon que ces composés intermédiaires complexes soient dégradés en GaN et  $N^{3-}$  (ou  $NH_3$ ), le nitrure se redéposant sur les germes. Etant donné les propriétés physico-chimiques particulières des solvants portés à l'état supercritique (température et pression), il est préférable d'éviter le domaine de formation de l'espèce complexe  $Ga(NH_3)_x^{3+}$  (dont la stabilité est relativement restreinte) en contrôlant les conditions de température et de pression dans l'enceinte 2.

De façon avantageuse, la formation d'une espèce  $M_xGaNy$  (soluble dans un solvant nitrurant) intermédiaire entre le corps-mère GaN et un additif  $MN_z$  peut conduire à la formation d'une espèce chimique ionique susceptible, en fonction dudit gradient de température, de transporter le gallium et l'azote vers les germes lorsque les conditions précitées de cristallogénèse sont remplies. Afin d'assurer une bonne solubilité du composé intermédiaire  $M_xGaNy$ , solubilité indispensable pour la formation de l'espèce ionique  $GaN_{2+\delta}^{(1+\delta)3-}$  responsable du transport chimique des constituants de GaN (à savoir  $Ga^{3+}$  et  $N^{3-}$ ), le corps M peut être choisi parmi tout élément accroissant l'ionicté de la liaison Ga-N. De façon avantageuse, M peut être un élément alcalin, notamment le lithium, et le précurseur est alors  $Li_3N$ .



Les paramètres influençant le transfert des espèces chimiques du corps-mère vers les germes sont, notamment : la nature du composé intermédiaire  $M_xGaNy$ , la nature du solvant, la nature des germes, le gradient de température  $\Delta T$  entre le corps-mère et les germes, la  
5 température du corps-mère et la valeur de la pression dans l'enceinte 2. Des expériences ont montré qu'en utilisant des composés intermédiaires pour lesquels : M est un élément alcalin ou alcalino-terreux, le solvant étant  $NH_3$  liquide, la température du corps-mère étant comprise entre 100 et 600°C et la pression y étant comprise entre 5MPa et 2GPa,  $\Delta T$  étant compris entre 10  
10 et 100°C, on pouvait synthétiser des monocristaux de GaN dont la dimension pouvait être comprise entre 2 et 50 mm sans que cette taille soit limitative.

La durée du processus de cristallogénèse dépend de la quantité de matière traitée, des paramètres chimiques aptes à contrôler le transport de manière (nature du solvant, nature et quantité de l'additif ou du co-additif,  
15 gradient de température), des paramètres thermodynamiques température et pression mais également de la taille des monocristaux souhaités. En fonction notamment de ce dernier paramètre, des durées de 1 à 10 semaines peuvent être nécessaires.

## REVENDECATIONS

1. Procédé de synthèse de monocristaux massifs de nitrure d'éléments de la colonne III du Tableau de la Classification Périodique, caractérisé par le fait qu'il consiste à préparer du nitrure polycristallin de l'un au moins de ces éléments, finement divisé, puis à réaliser une  
5 cristallogénèse solvothermale.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le nitrure polycristallin divisé est préparé à l'aide d'un additif nitrurant.
3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'additif est du  $\text{NH}_2\text{NH}_3\text{Cl}$  ou  $\text{NH}_3\text{NH}_3\text{Cl}_2$ .
- 10 4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la préparation du nitrure polycristallin est faite en présence d'un solvant nitrurant.
5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé par le fait que le solvant est du  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NH}_2\text{NH}_2$ .
- 15 6. Procédé selon la revendication 4 ou 5, caractérisé par le fait que l'on accroît la cinétique de nitruration à l'aide d'un additif produisant lors de sa décomposition une atmosphère hydrogénée.
7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que l'additif est du  $\text{NaBH}_4$ .
- 20 8. Procédé selon la revendication 6, caractérisé par le fait que plusieurs co-additifs pouvant jouer des rôles différents sont utilisés conjointement pour préparer le nitrure polycristallin.
9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la préparation du nitrure polycristallin divisé est  
25 effectuée dans une enceinte sous une pression comprise entre 40 et 400 MPa environ.
10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé par le fait que la cristallogénèse est réalisée dans une enceinte réactive (2) divisée en deux zones et contenant, dans une des zones (2A) le  
30 nitrure polycristallin, et dans l'autre zone (2B) des germes de cristallisation, un gradient de température étant maintenu entre les deux zones, l'enceinte étant remplie de solvant chimiquement compatible avec les nitrures III-V et susceptible de transporter les espèces chimiques contenant le gallium et l'azote, les germes étant en matériau monocristallin ou polycristallin.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé par le fait que la pression dans l'enceinte est comprise entre 5 MPa et 2 GPa environ et que la différence de température entre les deux zones est comprise entre 10 et 100°C environ.

5 12. Procédé selon l'une des revendications 10 ou 11, caractérisé par le fait que les deux zones sont séparées par un diaphragme (5).

13. Procédé selon l'une des revendications 10 à 12, caractérisé par le fait que le solvant remplissant l'enceinte est  $N_2H_4$  ou  $NH_3$  à l'état liquide ou tout autre solvant chimiquement compatible avec la stabilité des  
10 nitrures III-V.

14. Procédé selon l'une des revendications 10 à 13, caractérisé par le fait que les germes sont constitués de lames de matériau monocristallin ou polycristallin.

15 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que le matériau des germes présente des paramètres de maille compatibles avec ceux du réseau du monocristal massif à obtenir.

16. Procédé selon la revendication 14, caractérisé par le fait que les lames des germes sont orientées de manière à assurer une hétéroépitaxie.

20 17. Procédé selon l'une des revendications 10 à 16, caractérisé par le fait que la cristallogénèse est effectuée en présence d'au moins un précurseur.

18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le précurseur est choisi de façon à produire des anions tels que  $N^{3-}$ .

25 19. Procédé selon la revendication 17 ou 18, caractérisé par le fait que le précurseur est un nitrure alcalin ou alcalino-terreux.

20. Procédé selon la revendication 17, caractérisé par le fait que le précurseur est  $Li_3N$ .

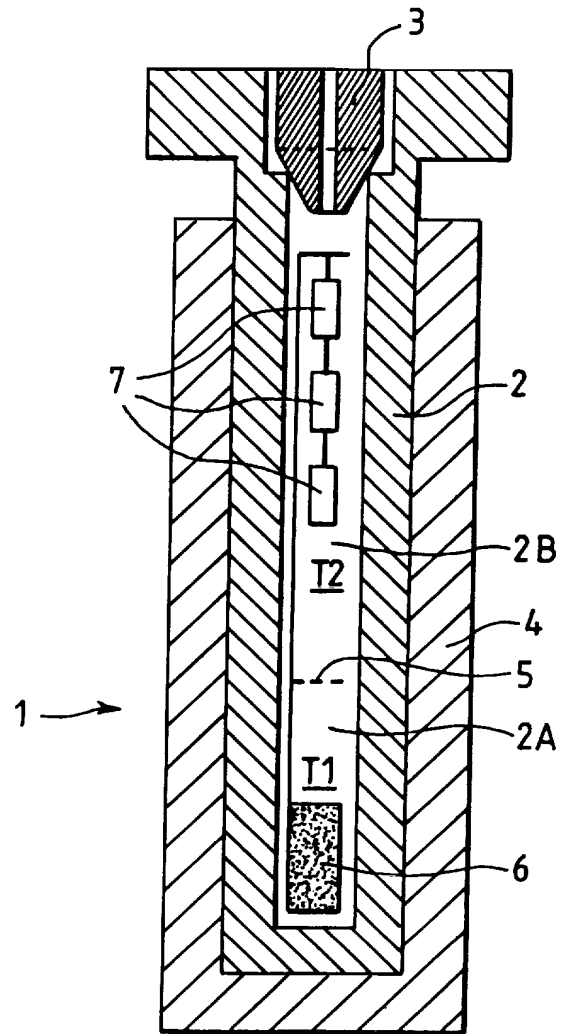
30 21. Monocristal massif de nitrures d'éléments de la colonne III, caractérisé par le fait qu'il est obtenu par le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 20.

22. Monocristal selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le monocristal est du nitrure de gallium.

35 23. Monocristal selon la revendication 21, caractérisé par le fait que le monocristal est du nitrure d'un alliage de gallium.

24. Monocristal selon la revendication 23, caractérisé par le fait que le monocristal est l'un des nitrures suivants : GaInN, AlGaN, GaAlInN ou tout autre alliage de nitrure mettant en œuvre au moins un des éléments de la colonne III du Tableau Périodique.

- 5            25. Microcristallites de nitrure de gallium ou de l'un de ses alliages, de dimensions d'environ 1  $\mu\text{m}$ , caractérisé par le fait qu'il sont réalisés selon la première étape du procédé selon l'une des revendications 1 à 9.



INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE**

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement  
national

FA 576442  
FR 9909401

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	GB 2 326 160 A (HITACHI CABLE) 16 décembre 1998 (1998-12-16)  * page 14, ligne 9 - page 15, ligne 5; figure 17; exemples 16,17 *	1,2,5,9, 10,14, 15,17, 21,22,25
X	EP 0 255 327 A (DE BEERS IND DIAMOND) 3 février 1988 (1988-02-03) * colonne 2, ligne 47 - colonne 3, ligne 41 *	1,10,21
Y	---	17-20
Y	FR 2 243 151 A (GEN ELECTRIC) 4 avril 1975 (1975-04-04) * revendications 1,4 *	17-20
A	US 5 868 837 A (YAMANE HISANORI ET AL) 9 février 1999 (1999-02-09) ---	
A,D	DWILINSKI R ET AL: "Exciton photo-luminescence of GaN bulk crystals grown by the AMMONO method" MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING B,CH,ELSEVIER SEQUOIA, LAUSANNE, vol. 50, no. 1-3, 18 décembre 1997 (1997-12-18), pages 46-49, XP004119104 ISSN: 0921-5107 ---	
A	WO 98 19964 A (UNIV CASE WESTERN RESERVE ;ANGUS JOHN C (US); HAYMAN CLIFF C (US);) 14 mai 1998 (1998-05-14) ---	
A	WO 98 55671 A (GRZEGORY IZABELLA ;KRUKOWSKI STANISDAW (PL); WROBLEWSKI MIROSDAW ()) 10 décembre 1998 (1998-12-10) -----	
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
7 avril 2000		Cook, S
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons &amp; : membre de la même famille, document correspondant</p>		

**PUB-NO:** FR002796657A1  
**DOCUMENT-IDENTIFIER:** FR 2796657 A1  
**TITLE:** Process for the synthesis of  
monocrystalline mass  
materials comprising  
nitrides of group III  
elements by a method using a  
nitrogen containing solvent  
and additive  
**PUBN-DATE:** January 26, 2001

**INVENTOR-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
DEMAZEAU, GERARD	N/A
BERDEU, BERNARD	N/A
COLLADO, CECILE	N/A
LARGETEAU, ALAIN	N/A
GARCIA, JEAN CHARLES	N/A
GUYAUX, JEAN LOUIS	N/A
MASSIES, JEAN	N/A

**ASSIGNEE-INFORMATION:**

<b>NAME</b>	<b>COUNTRY</b>
THOMSON CSF	FR

**APPL-NO:** FR09909401  
**APPL-DATE:** July 20, 1999

**PRIORITY-DATA:** FR09909401A (July 20, 1999)

**INT-CL (IPC):** C30B011/00 , C30B029/38 ,  
C01B021/06

**EUR-CL (EPC):** C30B009/00 , C30B011/00

**ABSTRACT:**

CHG DATE=20010704 STATUS=O>The method involves a two stage process under pressure in which the nitride is first obtained in a polycrystalline form and a solvothermal crystallogenesiis is then carried out. A process for the synthesis of monocrystalline nitride crystal masses of group III elements consists in preparing the polycrystalline nitride of at least one of these elements, in finely divided form, then effecting a solvothermal crystallogenesiis. An Independent claim is also included for the nitride monocystals obtained and microcrystallites.